

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-203593**

(43)Date of publication of application : **19.07.2002**

(51)Int.Cl.

H01M 10/36
C23C 14/06
H01M 4/02

(21)Application number : **2000-337406**

(71)Applicant : **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(22)Date of filing : **06.11.2000**

(72)Inventor : **HISAGAI YUICHI**

OTA YUKIHIRO

YAMANAKA SEISAKU

(30)Priority

Priority number : **2000323108** Priority date : **23.10.2000** Priority country : **JP**

(54) INORGANIC SOLID ELECTROLYTE THIN FILM AND LITHIUM BATTERY MEMBER USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inorganic solid electrolyte thin film and a lithium battery member using it which have high ion conductivity at room temperature and small activating energy.

SOLUTION: The inorganic solid electrolyte thin film contains ingredients shown in the following A to D. A: lithium, B: one or more kinds of elements chosen from a group which consists of phosphorus, silicon, germanium, and gallium, C: sulfur, and D: silver.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-203593

(P2002-203593A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 M 10/36		H 0 1 M 10/36	A 4 K 0 2 9
			Z 5 H 0 2 9
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	D 5 H 0 5 0
			L
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	A
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願2000-337406(P2000-337406)

(22)出願日 平成12年11月6日(2000.11.6)

(31)優先権主張番号 特願2000-323108(P2000-323108)

(32)優先日 平成12年10月23日(2000.10.23)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 久貝 裕一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 太田 進啓

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 100100147

弁理士 山野 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機固体電解質薄膜およびそれを用いたリチウム電池部材

(57)【要約】

【課題】 室温でのイオン伝導度が高く、かつ活性化エネルギーが小さい無機固体電解質薄膜と、それを用いたリチウム電池部材を提供する。

【解決手段】 次のAからDに示した成分を含有する無機固体電解質薄膜である。

A: リチウム

B: リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素

C: イオウ

D: 銀

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次のAからDに示した成分を含有することを特徴とする無機固体電解質薄膜。

A: リチウム

B: リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素

C: イオウ

D: 銀

【請求項2】 前記無機固体電解質薄膜が、さらに酸素または窒素の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1に記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項3】 前記無機固体電解質薄膜に含まれる銀が、2原子%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項4】 前記無機固体電解質薄膜に含まれる銀が、0.5原子%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項5】 前記無機固体電解質薄膜が、非晶質であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項6】 前記無機固体電解質薄膜のイオン伝導度が、25℃で $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項7】 前記無機固体電解質薄膜の活性化エネルギーが30kJ/mol以下であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項8】 前記無機固体電解質薄膜の形成方法が、スパッタリング、真空蒸着、レーザアブレーション、イオンブレーティングのいずれかであることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項9】 リチウム金属またはリチウムを含有する金属上に請求項1から8のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜が形成された積層体を具えることを特徴とするリチウム電池部材。

【請求項10】 前記積層体をリチウム二次電池の負極に用いることを特徴とする請求項9に記載のリチウム電池部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機固体電解質薄膜およびそれをを用いたリチウム電池部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機電解液を使用したリチウム二次電池の実用化が進展している。その特徴とするところは、他の電池と比較して、単位体積あるいは単位重量当たりのエネルギー出力が高いことであり、移動体通信、ノートパソコンや電気自動車用電源として実用化開発が進められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、無機固体電解質のイオン伝導度が低いと、内部抵抗が高くなり、またイオンの流れが一樣にならないという問題がある。従って、無機固体電解質のイオン伝導度は、有機電解液のそれと同等以上であることが望ましい。

【0004】また、電池は-20℃程度の環境での使用も想定されるため、温度の低下による固体電解質のイオン伝導度の低下はできるだけ小さいこと、すなわち活性化エネルギーが小さいことが望まれている。

【0005】本発明の主目的は、室温でのイオン伝導度が高く、かつ活性化エネルギーが小さい無機固体電解質薄膜と、それを用いたリチウム電池部材を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、無機固体電解質薄膜に銀を添加することで上記の目的を達成する。すなわち、本発明の無機固体電解質薄膜は、次のA～Dに示した成分を含むことを特徴とする。

A: リチウム

20 B: リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選択された1種類以上の元素

C: イオウ

D: 銀

【0007】無機固体電解質薄膜に銀を含有することにより、イオン伝導度が向上し、活性化エネルギーが下がる。これは、微量の銀が入ることにより、リチウムイオンが伝導する適当なサイトがより多く提供されるためと推定される。

30 【0008】無機固体電解質としては、硫化物系、酸化物系、窒化物系およびこれらの混合系である酸窒化物系、酸硫化物系が考えられる。硫化物としては、 Li_2S 、及び Li_2S と SiS_2 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 との化合物などが挙げられる。酸窒化物としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - x\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - x\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - x\text{N}_{2x/3}$ ($0 < x < 4$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - x\text{N}_{2x/3}$ ($0 < x < 3$)などが挙げられる。

【0009】銀の含有量は、2原子%以下、より好ましくは0.5原子%以下とする。2原子%よりも多く銀を含有しても、イオン伝導度の向上と活性化エネルギーの低減があまり期待できず、不必要に銀を含有することになるからである。特に、0.5原子%以下の含有量でもイオン伝導度の向上と活性化エネルギーの低減効果が得られる。銀の下限値は0.01原子%以上である。0.01原子%未満であればイオン伝導度の向上と活性化エネルギーの低減効果が不十分だからである。

50 【0010】その他、イオウを含有することで、リチウム金属の表面において傾斜組成層を形成しやすくなる。傾斜組成層とは、リチウム金属とリチウム含有無機化合物の混じった層である。これがリチウム金属の界面に形成されると、充放電時における負極でのリチウム金属の

析出・溶解の際に、リチウム金属と固体電解質薄膜との界面に隙間ができて有機電解液が浸入して固体電解質薄膜が剥離するのを防ぐことができる。

【0011】さらに、酸素と窒素の少なくとも一方を含有することにより、その効果は強められることも判明した。これは、酸素または窒素がリチウム金属との反応性が高く、より強固に無機固体電解質薄膜とリチウム金属とを結合するためである。また、酸素と窒素の少なくとも一方の含有により 10^{-3} オーダーという高いイオン伝導度が実現できる。これは、構成する元素間の極性および歪導入の効果に起因するものと考えられる。そして、特に、酸硫化物系電解質薄膜の欠点である高い吸湿性を抑制することにも効果がある。

【0012】無機電解質薄膜中のリチウム元素含有量は、30原子%以上で75原子%以下であることが望ましい。30原子%未満ではイオン伝導度が低くなり、高抵抗化する。また、無機固体電解質薄膜とリチウム金属層との密着性が低下する。一方、75原子%を超える組成では、無機固体電解質薄膜とリチウム金属層との密着性は向上するが、無機固体電解質薄膜が多結晶化および多孔質化して、緻密な無機固体電解質の連続膜の形成が困難になる。その上、電子伝導性が発現し、電池を構成した際に内部短絡を引き起こし、電池性能を低下させる。従って、電解質薄膜は非晶質体であることが好ましい。

【0013】無機固体電解質のリチウム以外の含有成分では、リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素（以下、これらの元素を「添加元素」と称する）を含有し、かつイオウを含有していることが好適である。無機固体電解質は非晶質体であることが有効であるが、「添加元素」は、イオウを介してネットワーク構造を構成して、この非晶質骨格を形成することが可能であり、かつリチウムイオンが伝導するのに最適な大きさのサイトを供給することができる。また、「添加元素」は、非晶質骨格の末端のイオウ原子を、正電荷であるリチウムイオンを捕捉するのに最適な強度の負電荷に帯電させることができる。すなわち、この負電荷の末端イオウ原子は、正電荷のリチウムイオンを適度に緩やかに捕捉し、不必要に強固に固定することなく、リチウムイオンの伝導を助ける働きをする。

【0014】本発明の電解質薄膜の厚みは、50nm以上で50 μ m以下とすることが好ましい。厚みが50 μ mを超える場合、負極表面の被覆効果による正極との接触の抑制および電解液との反応抑制効果はさらに高くなるが、抵抗が高くなるため、電池性能を低下させる。加えて、膜を形成するに要する時間、エネルギーが大きくなりすぎ、実用的ではない。特に、電解質薄膜のイオン伝導の抵抗が高くなり、出力電流を大きくとれない問題が生じる。

【0015】また、厚みが50nm未満の場合、薄膜の電解

質にピンホールの形成を抑制するのが困難になり、有機電解液を含む正極を使用した場合、正極よりの電解液がピンホールを通して負極表面に進入して、負極との反応によりデンドライトの形成を起こさせる問題が生じる。

【0016】本発明の無機固体電解質薄膜の製造方法は特に限定されない。公知の製造技術を用いて形成することができる。例えば、スパッタリング、真空蒸着、レーザーアブレーション、イオンブレーティングのいずれかが好適である。

10 【0017】本発明の無機固体電解質薄膜は、正極と負極との間に挟み込んで積層体を構成し、この積層体を電池ケースに収納して封口することでリチウム電池として利用することができる。より詳細に説明すると、まず負極集電体と負極を接合し、負極上に、有機電解液を含まない無機系の固体電解質薄膜を形成して、負極と電解質薄膜との接合体を作製する。さらに、正極集電体上に、有機高分子を含有する正極材料を形成して正極とする。これらの接合体と正極とを合体して、リチウム二次電池を作製する。また、正極と固体電解質薄膜との間にセパレータを設けても良い。各構成部材の詳細は次の通りである。

【0018】負極集電体には、銅などを金属箔が利用できる。

【0019】負極は、リチウムを含有する材料であれば良く、リチウム金属自体はもちろんリチウム合金も利用できる。リチウム合金の具体例としては、In、Ti、Zn、Bi、Sn等との合金が挙げられる。また、このリチウム含有材料の表面に、リチウムと合金または金属間化合物を形成する金属、たとえばAl、In、Bi、Zn、Pbなどの金属薄膜を形成しても良い。この金属薄膜とリチウム含有材料とからなる負極を用いることで、充放電時のリチウム金属の移動が円滑になり、リチウム金属の利用厚みが増加する。また、充放電時の負極の変形が均一になり、電解質薄膜への歪を低減できる。

【0020】セパレータには、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、有機電解液に不溶で安定したものをを用いる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂などから形成された不織布や多孔質材が利用できる。その他、細孔を有する金属酸化物フィルムなどでも良い。

40 【0021】正極の材質には、有機高分子のバインダ中に活物質を含有したものが好適である。バインダとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートあるいはジメチルカーボネート等の有機溶媒を含有しているポリアクリロニトリル系高分子、ポリエチレンオキサイド系高分子およびポリフッ化ビニリデン系高分子よりなる群から選択された少なくとも一種が好適である。また、活物質には、 Li_xCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xNiO_2 ($0 < x < 1$)の少なくとも一種が好適である。さらに、電子導電性を付与するために炭素粉末を混合するこ

とが望ましい。

【0022】電池の性能上の実用的な見地から、主に正極中の活物質の周りに限定して有機電解液を含有させても良い。この型のリチウム二次電池の利点として、有機電解液量の削減、負極への金属リチウムのデンドライト成長の抑制、負極表面の被覆効果による正極との接触の抑制および電解液との反応抑制がある。

【0023】正極集電体には、銅箔やアルミ箔などが好適である。

【0024】その他の電池構造として、負極に最初からリチウム含有材料を用いておく必要はなく、負極集電体上に、直接に無機固体電解質薄膜を形成した構造であっても十分にリチウム二次電池の性能を発揮する。すなわち、正極中には充分なリチウム成分を含有しており、充電時に負極集電体と無機固体電解質薄膜の間にリチウム金属を蓄えることが可能となる。

【0025】さらに他の電池構造としては、上述した積層型ボタン電池の他、負極、電解質薄膜、正極を積層して巻くことによって円筒状にしたものでも良い。

*【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

＜実施例1＞スパッタリング、真空蒸着、レーザアブレーション、イオンブレーティングの各方法により、リチウム金属の基板上に厚さ1μmの無機固体電解質薄膜を形成した。銀の添加は、ターゲットもしくは蒸着原料に、銀粉末(または銀粒)あるいは酸化銀粉末を用いることにより行った。そして、薄膜の組成、イオン伝導度と活性化エネルギーの評価を行った。薄膜の組成は、EPMA(Electron Probe MicroAnalyzer)により分析を行った。イオン伝導度は、25℃において、薄膜上に櫛型電極を形成し、複素インピーダンスを測定することにより評価した。活性化エネルギーは、イオン伝導度の温度変化を測定することにより評価した。さらに、薄膜をX線回折測定の結果、いずれの薄膜もハローパターンのみで非晶質状態であることが確認された。評価結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

No	成膜手法	成分(原子比)	イオン伝導度 S/cm	活性化エネルギー kJ/mol
0	スパッタリング	60Li ₂ S-40SiS ₂	2.5×10 ⁻⁴	40
1	スパッタリング	59.7Li ₂ S-39.8SiS ₂ -0.5Ag	1.9×10 ⁻³	28
2	スパッタリング	54Li ₂ S-36SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -9Ag	3.5×10 ⁻⁴	38
3	スパッタリング	56.4Li ₂ S-37.6SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -5Ag	4.3×10 ⁻⁴	30
4	スパッタリング	58.2Li ₂ S-38.8SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -2Ag	1.5×10 ⁻³	29
5	スパッタリング	59.1Li ₂ S-39.4SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.5×10 ⁻³	27
6	スパッタリング	52.1Li ₂ S-45.9SiS ₂ -1.5Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.4×10 ⁻³	27
(7)	スパッタリング	59.1Li ₂ S-39.4SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ N _{0.1} -0.5Ag	1.5×10 ⁻³	29
8	真空蒸着	59.7Li ₂ S-39.8SiS ₂ -0.5Ag	2.1×10 ⁻³	27
9	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5SiS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.5×10 ⁻³	26
10	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5SiS ₂ -0.9Li ₃ SiO ₄ -0.5Ag	2.0×10 ⁻³	28
11	真空蒸着	54.3Li ₂ S-44.3SiS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.4×10 ⁻³	27
12	真空蒸着	69.1Li ₂ S-29.5SiS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.3×10 ⁻³	27
13	レーザアブレーション	52.1Li ₂ S-45.9SiS ₂ -1.5Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.3×10 ⁻³	27
14	イオンブレーティング	52.1Li ₂ S-45.9SiS ₂ -1.5Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.5×10 ⁻³	28
15	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5GeS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.0×10 ⁻³	28
16	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5Ga ₂ S ₃ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	1.9×10 ⁻³	28
17	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5B ₂ S ₃ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	1.8×10 ⁻³	29
18	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5SiS ₂ -1.39Li ₃ PO ₄ -0.01Ag	1.0×10 ⁻³	30

【0028】No.0は比較のための、銀を添加しない試料である。表1からわかるように、銀を添加することにより、イオン伝導度が向上し、活性化エネルギーが下がっている。銀の添加量は、2原子%以下が望ましく、さらには0.5原子%以下が望ましいことがわかる。

【0029】＜実施例2＞厚み30μmで100mm×50mmの銅箔1(負極集電体)に、厚みが50μmで同じサイズのリチウム金属箔2を貼り合わせた。銅箔1とリチウム金属箔2を貼り合わせる代わりに、銅箔上にリチウム金属を真空蒸着しても良い。このリチウム金属箔2上に、表1のNo.6の条件で厚さ1μmの無機固体電解質薄膜3を形成した。この薄膜3もX線回折測定の結果、非晶質状態であった。得られた積層体の模式図を図1に示す。

*【0030】次に、この積層体を負極に用いたリチウム二次電池を作製する。エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の混合溶液を加熱し、ポリアクリロニトリル(PAN)を高濃度に溶解させたものを冷却して、LiPF₆が溶解しているEC、PCを多量に含有するPANを作製した。このPAN中に活物質となるLiCoO₂粒子および電子伝導性を付与する炭素粒子を混合し、20μm厚のアルミ箔(正極集電体)上に前記混合物質を300μmの厚みで塗布して正極とした。

【0031】無機固体電解質薄膜を形成した負極、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム)、及び正極を、ステンレス製密封容器に重ねて設置し、さらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶液に電解塩と

※50

して1モル%の LiPF_6 を溶解させた有機電解液を滴下して、露点 -60°C 以下のアルゴンガス雰囲気下においてリチウム二次電池を作製した。

【0032】作製した電池の充放電特性を評価した。その結果充電電圧を4.2Vとして100mA放電により、3.5Vまで電圧が低下するまでの容量は0.5Ah(アンペア時)であった。また、エネルギー密度は500Wh(ワット時)/l(リットル)であった。さらに同一の条件の200回のサイクル充放電でも電池特性の低下はほとんど見られず、負極のリチウム金属からのデンドライトの成長も見られなかった。また、ガスなどの発生もなく、きわめて良好な安定性を示した。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明無機固体電解質薄膜によれば、室温でのイオン伝導度が高く、かつ活性化エネルギーを小さくすることができる。従って、この電解質薄膜をリチウム電池部材として利用することで、内部抵抗が小さく、かつ温度低下による性能の低下を抑制できるリチウム電池を得ることができる。

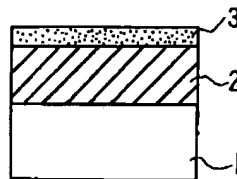
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電解質薄膜と、負極、負極集電体の積層体の断面図である。

【符号の説明】

- 1 銅箔
- 2 リチウム金属箔
- 3 電解質薄膜

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山中 正策
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4K029 AA02 BA51 BA64 CA01 CA03
CA05 DB20
5H029 AJ06 AK03 AL12 AM12 AM14
BJ03 BJ12 CJ24 DJ04 DJ09
DJ13 DJ18 EJ01 EJ03 EJ05
EJ06 EJ07 EJ08 HJ00 HJ01
HJ14 HJ20
5H050 AA06 AA12 BA16 CA08 CA09
CB12 DA03 DA13 DA19 FA02
FA05 FA18 FA20 GA24 HA00
HA01 HA14 HA17

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The inorganic solid electrolyte thin film characterized by containing the component shown in D from the following A.

A: lithium B: -- one or more kinds of element C: sulfur D: chosen from the group which consists of Lynn, silicon, boron, germanium, and a gallium -- silver [claim 2] The inorganic solid electrolyte thin film according to claim 1 with which said inorganic solid electrolyte thin film is characterized by including either [at least] oxygen or nitrogen further.

[Claim 3] The inorganic solid electrolyte thin film according to claim 1 or 2 with which the silver contained in said inorganic solid electrolyte thin film is characterized by being below 2 atom %.

[Claim 4] The inorganic solid electrolyte thin film according to claim 1 or 2 with which the silver contained in said inorganic solid electrolyte thin film is characterized by being below 0.5 atom %.

[Claim 5] An inorganic solid electrolyte thin film given in either of claims 1-4 to which said inorganic solid electrolyte thin film is characterized by the amorphous thing.

[Claim 6] An inorganic solid electrolyte thin film given in either of claims 1-5 to which ionic conductivity of said inorganic solid electrolyte thin film is characterized by being 1×10 to 3 or more S/cm at 25 degrees C.

[Claim 7] An inorganic solid electrolyte thin film given in either of claims 1-6 characterized by the activation energy of said inorganic solid electrolyte thin film being 30 or less kJ/mol.

[Claim 8] An inorganic solid electrolyte thin film given in either of claims 1-7 by which the formation approach of said inorganic solid electrolyte thin film is being [they / sputtering, vacuum deposition, laser ablation, or ion plating] characterized.

[Claim 9] The lithium cell member characterized by having the layered product by which the inorganic solid electrolyte thin film of a publication was formed on the metal containing a lithium metal or a lithium at either of claims 1-8.

[Claim 10] The lithium cell member according to claim 9 characterized by using said layered product for the negative electrode of a lithium secondary battery.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithium cell member which used an inorganic solid electrolyte thin film and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Utilization of the lithium secondary battery which used the organic electrolytic solution is progressing. The place by which it is characterized [the], as compared with other cells, it is that unit volume or the energy output per unit weight is high, and utilization development is furthered as mobile communications, a notebook computer, or a power source for electric vehicles.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the ionic conductivity of an inorganic solid electrolyte is low, there is a problem that internal resistance becomes high and the flow of ion does not become uniform. Therefore, as for the ionic conductivity of an inorganic solid electrolyte, it is desirable that they are it of the organic electrolytic solution and more than an EQC.

[0004] Moreover, since, as for a cell, use in an about -20-degree C environment is also assumed, it is desired for the fall of the ionic conductivity of the solid electrolyte by the fall of temperature to be small as much as possible, i.e., for activation energy to be small.

[0005] The key objective of this invention has the ionic conductivity in a room temperature in offering an inorganic solid electrolyte thin film with small activation energy, and the lithium cell member using it highly.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention attains the above-mentioned purpose by adding silver to an inorganic solid electrolyte thin film. That is, the inorganic solid electrolyte thin film of this invention is characterized by including the component shown in following A-D.

A: lithium B: -- one or more kinds of element C: sulfur D: chosen from the group which consists of Lynn, silicon, boron, germanium, and a gallium -- silver [0007] By containing silver in an inorganic solid electrolyte thin film, ionic conductivity improves and activation energy falls. This is presumed because more suitable sites which a lithium ion conducts are offered when the silver of a minute amount enters.

[0008] As an inorganic solid electrolyte, the acid nitride system and oxysulfide system which are a sulfide system, an oxide system, nitride systems, and such mixed stock can be considered. As a sulfide, the compound of Li_2S and Li_2S , and SiS_2 , GeS_2 and Ga_2S_3 etc. is mentioned. As an acid nitride, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-XN } 2\text{X}/3$, $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-XN } 2\text{X}/3$, $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-XN } 2\text{X}/3$ ($0 < \text{X} < 4$), $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-XN } 2\text{X}/3$ ($0 < \text{X} < 3$), etc. are mentioned.

[0009] A silver content is more preferably made below into 0.5 atom % below 2 atom %. Even if it contains more silver than 2 atom %, it is because improvement in ionic conductivity and reduction of activation energy can seldom expect but will contain silver superfluously. Especially, improvement in ionic conductivity and the reduction effectiveness of activation energy are acquired also with the content

below 0.5 atom %. A silver lower limit is more than 0.01 atom %. It is because improvement in ionic conductivity and the reduction effectiveness of activation energy are inadequate if it is under 0.01 atom %.

[0010] In addition, in the front face of a lithium metal, it becomes easy to form an inclination presentation layer by containing sulfur. An inclination presentation layer is a layer with which the lithium metal and the lithium content inorganic compound were mixed. If this is formed in the interface of a lithium metal, it can prevent making a clearance to the interface of a lithium metal and a solid electrolyte thin film, the organic electrolytic solution's permeating in the case of a deposit and the dissolution of the lithium metal in the negative electrode at the time of charge and discharge, and a solid electrolyte thin film exfoliating at it.

[0011] Furthermore, it also became clear by containing at least one side of oxygen and nitrogen that the effectiveness was strengthened. Oxygen or nitrogen has high reactivity with a lithium metal, and this is for combining an inorganic solid electrolyte thin film and a lithium metal more firmly. Moreover, high ionic conductivity called ten to 3 order is realizable with one [at least] content of oxygen and nitrogen. This is considered to originate in the polarity between the elements to constitute, and the effectiveness of distorted installation. And there is effectiveness also in controlling especially the high hygroscopicity which is the fault of an oxysulfide system electrolyte thin film.

[0012] As for the lithium element content in an inorganic electrolyte thin film, it is desirable that it is below 75 atom % above 30 atom %. Under by 30 atom %, ionic conductivity becomes low and forms high resistance. Moreover, the adhesion of an inorganic solid electrolyte thin film and a lithium metal layer falls. although the adhesion of an inorganic solid electrolyte thin film and a lithium metal layer improves by the presentation exceeding 75 atom % on the other hand -- an inorganic solid electrolyte thin film -- polycrystal-izing -- and it porosity-izes and formation of the continuation film of a precise inorganic solid electrolyte becomes difficult. Moreover, electronic conduction nature is discovered, when a cell is constituted, an internal short circuit is caused, and the cell engine performance is reduced. Therefore, as for an electrolyte thin film, it is desirable that it is an amorphous object.

[0013] In components other than the lithium of an inorganic solid electrolyte, it is suitable to contain one or more kinds of elements (for these elements to be hereafter called an "alloying element") chosen from the group which consists of Lynn, silicon, boron, germanium, and a gallium, and to contain sulfur. Although it is effective that it is an amorphous object as for an inorganic solid electrolyte, an "alloying element" can constitute the network structure through sulfur, and can supply the site of the magnitude possible forming this amorphous frame and optimal for a lithium ion conducting. Moreover, an "alloying element" can electrify the negative charge of the optimal reinforcement for catching the lithium ion which is positive charge about the sulfur atom of the end of an amorphous frame. That is, the end sulfur atom of this negative charge serves to help conduction of a lithium ion, without catching the lithium ion of positive charge gently moderately, and fixing firmly superfluously.

[0014] As for the thickness of the electrolyte thin film of this invention, it is desirable to be referred to as 50 micrometers or less by 50nm or more. Although control of contact to the positive electrode by the covering effect on the front face of a negative electrode and the reaction depressor effect with the electrolytic solution become still higher when thickness exceeds 50 micrometers, since resistance becomes high, the cell engine performance is reduced. In addition, the time amount and energy which are required for forming the film become large too much, and are not practical. Especially, resistance of the ionic conduction of an electrolyte thin film becomes high, and the problem which cannot take the large output current arises.

[0015] Moreover, it becomes difficult to control formation of a pinhole to the electrolyte of a thin film, when thickness is less than 50nm, when the positive electrode containing the organic electrolytic solution is used, the electrolytic solution from a positive electrode advances into a negative-electrode front face through a pinhole, and the problem which makes formation of a dendrite cause by the reaction with a negative electrode arises.

[0016] Especially the manufacture approach of inorganic ***** of this invention is not limited. It can form using a well-known manufacturing technology. For example, sputtering, vacuum deposition,

laser ablation, or ion plating is suitable.

[0017] The inorganic solid electrolyte thin film of this invention can be put between a positive electrode and a negative electrode, can constitute a layered product, and can use it as a lithium cell by containing and obturating this layered product in a cell case. If it explains to a detail more, a negative electrode will be first joined to a negative-electrode charge collector, the solid electrolyte thin film of the inorganic system which does not contain the organic electrolytic solution will be formed on a negative electrode, and the zygote of a negative electrode and an electrolyte thin film will be produced. Furthermore, the positive-electrode ingredient containing an organic macromolecule is formed on a positive-electrode charge collector, and it considers as a positive electrode. These zygotes and positive electrodes are coalesced and a lithium secondary battery is produced. Moreover, a separator may be formed between a positive electrode and a solid electrolyte thin film. The detail of each configuration member is as follows.

[0018] The metallic foil of ***** can be used for a negative-electrode charge collector.

[0019] Of course, the lithium metal itself can also use a lithium alloy that a negative electrode should just be an ingredient containing a lithium. As an example of a lithium alloy, an alloy with In, Ti, Zn, Bi, Sn, etc. is mentioned. Moreover, metal thin films, such as the metal which forms a lithium, an alloy, or an intermetallic compound in the front face of this lithium content ingredient, for example, aluminum, In, Bi, Zn, Pb, etc., may be formed. By using the negative electrode which consists of this metal thin film and a lithium content ingredient, migration of the lithium metal at the time of charge and discharge becomes smooth, and the use thickness of a lithium metal increases. Moreover, deformation of the negative electrode at the time of charge and discharge becomes homogeneity, and distortion by the electrolyte thin film can be reduced.

[0020] It has the pore which a lithium ion can move in a separator, and what was insoluble to the organic electrolytic solution and was stabilized in it is used for it. For example, the nonwoven fabric and porosity material which were formed from polypropylene, polyethylene, a fluororesin, polyamide resin, etc. can be used. In addition, the metallic-oxide film which has pore is sufficient.

[0021] What contained the active material in the binder of an organic giant molecule is suitable for the quality of the material of a positive electrode. it was chosen from the group which consists of the polyacrylonitrile system giant molecule, polyethylene oxide system giant molecule, and polyvinylidene fluoride system giant molecule containing organic solvents, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, or dimethyl carbonate, as a binder -- a kind is suitable at least. moreover -- an active material -- Li_xCoO_2 and $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and Li_xNiO_2 ($0 < X < 1$) -- a kind is suitable at least. Furthermore, in order to give electronic conductivity, it is desirable to mix carbon powder.

[0022] It may mainly limit to the surroundings of the active material in a positive electrode, and the organic electrolytic solution may be made to contain from the practical standpoint on the engine performance of a cell. As an advantage of this type of lithium secondary battery, there are reduction of the amount of organic electrolytic solutions, control of the dendritic growth of the metal lithium to a negative electrode, control of contact to the positive electrode by the covering effect on the front face of a negative electrode, and reaction control with the electrolytic solution.

[0023] Copper foil, aluminum foil, etc. are suitable for a positive-electrode charge collector.

[0024] It is not necessary to use a lithium content ingredient for a negative electrode from the beginning, and as other cell structures, even if it is the structure which formed the inorganic solid electrolyte thin film directly on the negative-electrode charge collector, the engine performance of a lithium secondary battery is fully demonstrated. That is, lithium component sufficient in a positive electrode is contained, and it becomes possible to store a lithium metal between a negative-electrode charge collector and an inorganic solid electrolyte thin film at the time of charge.

[0025] What was made into the shape of a cylinder may be used by carrying out the laminating of a negative electrode besides the laminating mold carbon button cell mentioned above, an electrolyte thin film, and the positive electrode, and rolling them as cell structure of further others.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained.

The inorganic solid electrolyte thin film with a thickness of 1 micrometer was formed on the substrate of a lithium metal by <example 1> sputtering, vacuum deposition, laser ablation, and the all directions method of ion plating. Silver addition was performed by using end of silver dust (or silver granule), or silver-oxide powder for a target or a vacuum evaporation raw material. And presentation of a thin film and evaluation of ionic conductivity and activation energy were performed. The presentation of a thin film analyzed by EPMA (Electron Probe MicroAnalyzer). In 25 degrees C, ionic conductivity formed the tandem-type electrode on the thin film, and evaluated it by measuring complex impedance.

Activation energy was evaluated by measuring the temperature change of ionic conductivity.

Furthermore, it was checked for any thin film only by the halo pattern as a result of X diffraction measurement of a thin film that it is an amorphous state. An evaluation result is shown in Table 1.

[0027]

[Table 1]

No	成膜手法	成分(原子比)	イオン伝導度 S/cm	活性化エネルギー kJ/mol
0	スパッタリング	60Li ₂ S-40SiS ₂	2.5×10 ⁻⁴	40
1	スパッタリング	59.7Li ₂ S-39.8SiS ₂ -0.5Ag	1.9×10 ⁻³	28
2	スパッタリング	54Li ₂ S-36SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -9Ag	3.5×10 ⁻⁴	38
3	スパッタリング	56.4Li ₂ S-37.6SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -5Ag	4.3×10 ⁻⁴	30
4	スパッタリング	58.2Li ₂ S-38.8SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -2Ag	1.5×10 ⁻³	29
5	スパッタリング	59.1Li ₂ S-39.4SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.5×10 ⁻³	27
6	スパッタリング	52.1Li ₂ S-45.9SiS ₂ -1.5Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.4×10 ⁻³	27
(7)	スパッタリング	59.1Li ₂ S-39.4SiS ₂ -1Li ₃ PO _{3.9} N _{0.1} -0.5Ag	1.5×10 ⁻³	29
8	真空蒸着	59.7Li ₂ S-39.8SiS ₂ -0.5Ag	2.1×10 ⁻³	27
9	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5SiS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.5×10 ⁻³	26
10	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5SiS ₂ -0.9Li ₃ SiO ₄ -0.5Ag	2.0×10 ⁻³	28
11	真空蒸着	54.3Li ₂ S-44.3SiS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.4×10 ⁻³	27
12	真空蒸着	69.1Li ₂ S-29.5SiS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.3×10 ⁻³	27
13	レーザーアブレーション	52.1Li ₂ S-45.9SiS ₂ -1.5Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.3×10 ⁻³	27
14	イオンレーティング	52.1Li ₂ S-45.9SiS ₂ -1.5Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.5×10 ⁻³	28
15	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5GeS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	2.0×10 ⁻³	28
16	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5Ga ₂ S ₃ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	1.9×10 ⁻³	28
17	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5B ₂ S ₃ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag	1.8×10 ⁻³	29
18	真空蒸着	59.1Li ₂ S-39.5SiS ₂ -1.39Li ₃ PO ₄ -0.01Ag	1.0×10 ⁻³	30

[0028] No.0 is a sample which does not add the silver for a comparison. As shown in Table 1, by adding silver, ionic conductivity improved and activation energy has fallen. Below 2 atom % of a silver addition is desirable, and a pan understands that below 0.5 atom % is desirable for it.

[0029] Thickness stuck the lithium metallic foil 2 of the same size on 100mmx50mm copper foil 1 (negative-electrode charge collector) by 50 micrometers by the <example 2> thickness of 30 micrometers. Instead of sticking copper foil 1 and the lithium metallic foil 2, vacuum deposition of the lithium metal may be carried out on copper foil. On this lithium metallic foil 2, the inorganic solid electrolyte thin film 3 with a thickness of 1 micrometer was formed on condition that No.6 of Table 1. This thin film 3 was also an amorphous state as a result of X diffraction measurement. The mimetic diagram of the obtained layered product is shown in drawing 1.

[0030] Next, the lithium secondary battery which used this layered product for the negative electrode is produced. The mixed solution of ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC) was heated, what dissolved the polyacrylonitrile (PAN) in high concentration was cooled, and EC which LiPF₆ is dissolving, and PAN which contains PC so much were produced. The carbon particle which gives LiCoO₂ particle used as an active material and electronic conduction nature into this PAN was mixed, said quality of mixture was applied by the thickness of 300 micrometers on the aluminum foil (positive-electrode charge collector) of 20-micrometer thickness, and it considered as the positive electrode.

[0031] The negative electrode in which the inorganic solid electrolyte thin film was formed, the

separator (porosity polymer film), and the positive electrode were installed in the hermetic container made from stainless steel in piles, the organic electrolytic solution made to dissolve one-mol % of LiPF₆ in the mixed solution of ethylene carbonate and propylene carbonate as an electrolysis salt further was dropped, and the lithium secondary battery was produced under the argon gas ambient atmosphere of -60 degrees C or less of dew-points.

[0032] The charge-and-discharge property of the produced cell was evaluated. Capacity until an electrical potential difference falls to 3.5V by 100mA discharge, using a charge electrical potential difference as 4.2V as a result was 0.5Ah(s) (amp-hr). Moreover, energy density was 500Wh(watt-hour) /l (liter). By 200 times of the cycle charges and discharges of the still more nearly same conditions, most falls of a cell property were not seen and growth of the dendrite from the lithium metal of a negative electrode was not seen, either. Moreover, there is also no generating of gas etc. and very good stability was shown.

[0033]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention inorganic solid electrolyte thin film, the ionic conductivity in a room temperature is high, and can make activation energy small. Therefore, by using this electrolyte thin film as a lithium cell member, internal resistance is small and the lithium cell which can control the performance degradation by temperature fall can be obtained.

[Translation done.]